

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 988 884 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.03.2000 Patentblatt 2000/13

(51) Int Cl.7: B01D 53/22, B01D 71/02,
B01D 67/00, B01D 69/04

(21) Anmeldenummer: 99117606.6

(22) Anmeldetag: 07.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Baake, Reinhard
63928 Krombach (DE)
• Lupton, David Francis, Dr.
63571 Gelnhausen (DE)

(30) Priorität: 22.09.1998 DE 19843306

(74) Vertreter: Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)

(71) Anmelder: W.C. Heraeus GmbH & Co. KG
63450 Hanau (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran bereitgestellt, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

a. ein- oder zweiseitiges Beschichten eines plattenförmigen, mindestens ein Metall aus einer aus der vierten und fünften Nebengruppe des PSEs beste-

henden Gruppe enthaltenden Grund-metall- oder Grundmetall-Legierungskörpers mit mindestens einer Palladium, Palladium-Legierung, Platin oder Platin-Legierung enthaltenden Beschichtung zu einem Beschichtungsformteil; und

b. Umformen des Beschichtungsformteils zu einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran.

EP 0 988 884 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran, eine Wasserstoffpermeationsmembran und die Verwendung einer solchen.

[0002] Die Eigenart von Palladium sowie in erheblich geringerem Maße Platin, die rasche Permeation von Wasserstoff, aber auch von keinem anderen Gas durch eine Membran aus diesem Metall zu ermöglichen, ist seit langem bekannt. Auf diese Weise kann Wasserstoff von anderen Gasen getrennt werden.

[0003] Bereits seit mehreren Jahrzehnten werden Wasserstoffpermeationszellen angeboten, die zur Darstellung von Reinstwasserstoff verwendet werden. In diesen Zellen wird üblicherweise eine Palladium-Legierung als Membran eingesetzt. Besonders bewährt hat sich eine Konstruktion, die aus Röhrchen besteht, die an einem Ende in einer Lochplatte fixiert (beispielsweise durch Löten) und am anderen Ende zugeschweißt, jedoch nicht fixiert sind. Diese Konstruktion hat sich in der Praxis besonders bewährt, weil sich der Palladiumwerkstoff bei der Aufnahme von Wasserstoff ausdehnt, die bei der Fixierung der Röhrchen an beiden Enden bzw. beim Einspannen einer planaren Folie in einem steifen Rahmen zu einer wasserstoffbedingten Ausdehnung und somit zu einem Auftreten von Spannungen und Verformungen in der Palladiummembran führen würde, die rasch eine Rißbildung und Porosität zur Folge hätte.

[0004] US 5,215,729 offenbart u. a. eine Membran zur Extraktion von Wasserstoff aus Wasserstoff enthaltenden Fluidströmen, die im wesentlichen besteht aus einer ersten nicht porösen Schicht eines Refraktärmetalls und einer zweiten nicht porösen Schicht, die sich direkt auf der ersten Schicht befindet, wobei die zweite Schicht im wesentlichen besteht aus Palladium, Palladium-Legierungen, Platin oder Platin-Legierungen. Rohre mit kleinem Durchmesser sind mittels spezieller Sputtertechnik auf der Innenseite und Außenseite mit einer entsprechenden zweiten Schicht beschichtet.

[0005] US 3,350,846 offenbart u. a. ein Sputter- und Aufdampfverfahren von Palladium auf Niob-, Vanadium- und Tantaloberflächen.

[0006] Diese aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren lassen sich jedoch nur bei größeren Rohren (Rohrinnendurchmesser mindestens 25 mm) anwenden.

[0007] Weiterhin ist es bekannt, daß Platin sowohl galvanisch als auch stromlos aus einer Vielzahl verschiedener Bäder abgeschieden werden kann. Am häufigsten werden Bäder auf der Basis des Palladiumkomplexes, Palladiumdiaminodichlorid ($Pd(NH_3)_2Cl_2$) verwendet. Mit derartigen Bädern ist es jedoch kaum möglich, die Innenoberfläche von Rohren, insbesondere Rohren mit geringem Innendurchmesser (maximaler Rohrinnendurchmesser etwa 25 mm), aus leicht galvanisierbaren Materialien insbesondere innen zu beschichten. Die Probleme liegen sowohl in der Stoffzu-

fuhr aus dem Elektrolyten im begrenzten Innenraum des Rohres als auch in der Einstellung gleichmäßiger elektrischer Felder für die Metallabscheidung im Rohr. Darüber hinaus sind die Refraktärmetalle selbst unter optimalen Bedingungen sehr schwer mittels galvanischer Methoden zu beschichten, da sich sowohl an Luft als auch in Kontakt mit wässrigen Lösungen eine dünne, festhaftende und nicht leitende Oberflächenoxidschicht bildet, die den unmittelbaren metallischen Kontakt zwischen Substrat und Beschichtung verhindert.

[0008] Bei der physikalischen Abscheidung aus der Dampfphase durch Aufdampfen oder Sputtern ergeben sich zwei Probleme. Erstens muß das Aufdampfmateriale oder das Sputtertarget mittig im Rohr positioniert werden und von dort durch Erhitzen bzw. durch Beschuß mit Edelgasionen auf die Rohrinnenseite übertragen werden. Derartige Methoden sind für große Rohre (Rohrinnendurchmessergröße ca. 100 mm) bekannt, nicht jedoch für kleinere Rohre. Zweitens muß die oxidische Sperrschiicht auf der Oberfläche des Refraktärmetalls (Refraktärmetalle sind Metalle der 4. und 5. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente) vor dem Beschichtungsprozeß entfernt werden. Derartige Schichten werden normalerweise durch "Absputtern" entfernt, indem die Oxidschicht durch Beschuß mit Edelgasionen abgetragen wird. Dieser Vorgang ist im Innenraum eines kleinen Rohres (Rohrinnendurchmesser kleiner als 25 mm) nicht möglich.

[0009] Aus oben genannten Gründen ist es mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht möglich, Rohre aus Refraktärmetallen mit geringem Innendurchmesser (Innendurchmesser kleiner als 25 mm) inneren zufriedenstellend mit Pd, Pd-Legierung, Pt oder Pt-Legierung zu beschichten.

[0010] Aus dem vorgenannten ergibt sich das Problem, mit Hilfe eines neuartigen Verfahrens, einer neuartigen Membran und einer Verwendung die oben genannten Nachteile zumindest teilweise zu beseitigen. Das sich ergebende Problem liegt insbesondere darin, Rohre, die aus mindestens einem Metall der vierten und fünften Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) bestehen und kleine Innendurchmesser (kleiner als 25 mm) aufweisen, die mit Palladium, Palladium-Legierung, Platin- oder Platin-Legierung zumindest auch auf der Innenseite des Rohres qualitativ zufriedenstellend beschichtet sind, bereitzustellen.

[0011] Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1, eine Membran nach Anspruch 9 und eine Verwendung nach Anspruch 10 gelöst.

[0012] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst eine ein- oder zweiseitige Beschichtung eines plattenförmigen Grundmetall- oder Grundmetall-Legierungskörpers vorgenommen, wobei dieser mindestens ein Metall aus der vierten oder fünften Nebengruppe des PSEs enthält. Die Beschichtung enthält mindestens Palladium, mindestens eine Palladium-Legierung, Platin oder mindestens eine Platin-Legierung oder besteht

vorzugsweise aus diesen Materialien.

[0013] Nach dem Beschichten wird das plattenförmige Beschichtungsformteil zu einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran umgeformt.

[0014] Wesentlich beim erfindungsgemäßen Verfahren ist die Tatsache, daß zunächst eine Beschichtung obiger Zusammensetzung an einem noch nicht rohrförmigen, sondern plattenförmigen Körper obiger Metallzusammensetzung angebracht wird und erst im Anschluß daran eine entsprechende rohrförmige Umformung des Formteils stattfindet. Durch diese Reihenfolge ist gewährleistet, daß keine Schweißnähte in den Rohren vorhanden sind. Das ansonsten übliche Runden von beschichteten Bändern und das sich daran anschließende Schweißen, bei dem die Beschichtung in der Schweißzone verlorengeht, entfällt.

[0015] Auf diese elegante Art und Weise ist eine Herstellung von nahtlosen Rohren entsprechender Zusammensetzung möglich, die mit Palladium, einer Palladium-Legierung, Platin oder einer Platin-Legierung beschichtet sind, wobei der Innendurchmesser der Rohre nur wenige Millimeter betragen kann. In der Regel beträgt die Wandstärke der Rohre ca. 0,1 bis 10,0 mm.

[0016] Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es vorteilhaft, wenn das Beschichten mittels Walzplattieren, Sprengplattieren oder Diffusionsschweißen und das Umformen mittels Tiefziehen, Drücken oder Fließpressen durchgeführt wird, da sich diese Vorgehensweisen bewährt haben.

[0017] Vorteilhafterweise wird als Beschichtung PdAg23 verwendet, da diese Legierung eine besonders gute Kombination von Wasserstoffpermeabilität und Gefügestabilität aufweist. Darüber hinaus können auch andere Legierungen auf der Basis von Palladium, z. B. PdY10, eingesetzt werden.

[0018] Bei der Herstellung von Rohren mit besonders kleinem Innendurchmesser, insbesondere mit einem Innendurchmesser kleiner als 5 mm, ist es von besonderem Vorteil, nach der Umformung mindestens eine weitere Umformung, vorzugsweise lediglich eine weitere Umformung, mittels eines Ziehverfahrens durchzuführen, da auf diese Art und Weise ein größeres Längen-/Durchmesserverhältnis erzielt werden kann als durch alleiniges Tiefziehen, Drücken oder Fließpressen und in vielen Fällen darüberhinaus bezüglich der Rohrabmessungen eine bessere Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

[0019] In vorteilhafter Weise wird aus dem Beschichtungsformteil zur Umformung zu einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran ein rondenförmiges Formstück ausgeschnitten, da die weitere Umformung zu einer rohrförmigen Membran verhältnismäßig wenige Arbeitsschritte erfordert und somit erhebliche Kosten einspart.

[0020] Schließlich ist es von Vorteil, daß die rohrförmige Membran einen maximalen Rohrinnendurchmesser von 25 mm, insbesondere von 10 mm, aufweist, da solche Rohre mit entsprechend kleinem Durchmesser

ein günstiges Oberflächen-Volumen-Verhältnis bezüglich der Permeation aufweisen (große Oberfläche bei kleinem Volumen).

5 [0021] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Membranen weisen die oben angegebenen überraschenden und vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere eine für Permeationszwecke geeignete innere Rohrbeschichtung bei ausgezeichnetem Oberflächenvolumenverhältnis auf.

10 [0022] Entsprechendes gilt auch für die Verwendung einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Membran zur Isolierung und Reinigung von Wasserstoff in Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen.

15 [0023] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

1. Beispiel:

20 [0024] Eine Platte aus Niob (100 x 100 x 50 mm) wurde zwischen zwei Platten aus der Legierung PdAg23 (100 x 100 x 4 mm) gelegt, nachdem die Kontaktflächen der Platten sorgfältig gereinigt und mechanisch aufgerauht wurden. Das Niob hatte eine Härte von ca. HV 85, die PdAg-Legierung von ca. HV 95.

25 [0025] Die Platten wurden unter einer hydraulischen Presse gelegt und mit einer Kraft von 500 - 2.000 kg/cm² gepreßt, wobei die Dickenumformung ca. 5- 15 % betrug.

30 [0026] Die so erzeugte Verbundplatte wurde auf eine Dicke von 10 mm gewalzt und anschließend eine zylindrische Tablette mit einem Durchmesser von 10 mm herausgeschnitten.

35 [0027] Die Tablette wurde in eine auf der unteren Seite geschlossene Matrize aus Hartmetall (Innendurchmesser 10,2 mm) gelegt und mit einem Hartmetallstempel (Außendurchmesser 9,4 mm) im Rückwärtsfließpreßverfahren zu einem Rohr verpreßt. Das Rohr hatte eine Länge von ca. 60 mm. Nach einer 30-minütigen Glühbehandlung bei T = +800° C unter Vakuum (p < 10⁻⁴ mbar) wurde das Rohr durch konventionelles Rohrziehen in mehreren Schritten auf einen Außen-durchmesser von 3,5 mm und eine Gesamtwanddicke von 0,2 mm gezogen. Bei den gewählten Glühparametern wurde eine für die weitere Umformung ausreichende Entfestigung beider Werkstoffe erzielt; es wurde jedoch keine durch die Bildung eventueller intermetallischer Phasen verursachte Versprödung an der Grenzfläche zwischen Niob und der PdAg-Legierung festgestellt.

40 Eine brauchbare Rohrlänge von 300 mm konnte erzielt werden. Metallographische Untersuchungen des Rohres zeigten eine fest haftende, geschlossene Schicht der PdAg-Legierung auf der Innen- und Außen-seite des Niobkernmaterials auf. Die Beschichtung auf

45 der Innenseite wies eine Dicke von ca. 0,015 mm, die auf der Außenseite eine Dicke von ca. 0,012 mm auf.

50

2. Beispiel:

[0028] Das im 1. Beispiel angegebene Verbundblech mit einer Dicke von 10 mm wurde bis an eine Dicke von 3 mm weitergewalzt. Aus dem Blech wurde eine Ronde mit einem Durchmesser von 100 mm geschnitten und 30 Minuten bei einer Temperatur von +800° C unter Vakuum ($p < 10^{-4}$ mbar) geglüht.

[0029] Durch Tiefziehen in mehreren Schritten mit abgestuften Matrizen und Stempeln wurde ein Rohr mit einem Außendurchmesser von 26 mm und einem Innen-durchmesser von 22 mm hergestellt. Nach Abtrennen der nicht brauchbaren Teile an den Enden hatte das Rohr eine Länge von ca. 130 mm.

[0030] Nach einer weiteren Glühbehandlung unter den oben angegebenen Bedingungen wurde das Rohr durch konventionelles Rohrziehen auf einen Außen-durchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm gezogen. Eine brauchbare Rohrlänge von ca. 1,5 m konnte erzielt werden. Metallographische Untersuchungen des Rohrs zeigten eine fest haftende, geschlossene Schicht der PdAg-Legierung auf der Innen- und Außenseite des Niobkermaterials. Die Beschich-tung auf der Innenseite wies eine Stärke von etwa 0,038 mm, die auf der Außenseite eine Stärke von ca. 0,032 mm auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran gekennzeichnet durch folgende Schritte:

a. ein- oder zweiseitiges Beschichten eines plattenförmigen, mindestens ein Metall aus einer aus der vierten und fünften Nebengruppe des PSEs bestehenden Gruppe enthaltenden Grundmetall- oder Grundmetall-Legierungs-körpers mit mindestens einer Palladium, mindestens eine Palladium-Legierung, Platin oder mindestens eine Platin-Legierung enthalten-den Beschichtung zu einem Beschichtungs-formteil; und

b. Umformen des Beschichtungsformteils zu ei-ner rohrförmigen Wasserstoffpermeations-membran.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-net, daß das Beschichten mittels Walzplattieren, Sprengplattieren oder Diffusionsschweißen durch-geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Umformen mittels Tiefzie-hen, Drücken oder Fließpressen durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-che, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschich-tung PdAg23 verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-che, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Umfor-mung mindestens eine weitere Umformung mittels eines Ziehverfahrens durchgeführt wird.

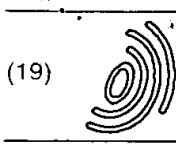
10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-che, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Be-schichtungsformteil zur Umformung zu einer rohr-förmigen Wasserstoffpermeationsmembran ein rondenförmiges Formstück ausgeschnitten wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-che, dadurch gekennzeichnet, daß die rohrförmige Membran einen maximalen Rohrinnendurchmes-ser von 25 mm aufweist.

20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-che, dadurch gekennzeichnet, daß die rohrförmige Membran einen maximalen Rohrinnendurchmes-ser von 10 mm aufweist.

9. Wasserstoffpermeationsmembran, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

30 10. Verwendung einer Membran nach Anspruch 8 zur Isolierung und Reinigung von Wasserstoff in Was-serstoff enthaltenden Gasgemischen.



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 988 884 A3

(12)

EUROPAISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
16.08.2000 Patentblatt 2000/33

(51) Int Cl. 7: B01D 53/22, B01D 71/02,
B01D 69/04, C01B 3/50

(43) Veröffentlichungstag A2:
29.03.2000 Patentblatt 2000/13

(21) Anmeldenummer: 99117606.6

(22) Anmeldetag: 07.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 22.09.1998 DE 19843306

(71) Anmelder: W.C. Heraeus GmbH & Co. KG
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• Baake, Reinhard
63928 Krombach (DE)
• Lupton, David Francis, Dr.
63571 Gelnhausen (DE)

(74) Vertreter: Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran bereitgestellt, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

a. ein- oder zweiseitiges Beschichten eines plattenförmigen, mindestens ein Metall aus einer aus der vierten und fünften Nebengruppe des PSEs beste-

henden Gruppe enthaltenden Grund-metall- oder Grundmetall-Legierungskörpers mit mindestens einer Palladium, Palladium-Legierung, Platin oder Platin-Legierung enthaltenden Beschichtung zu einem Beschichtungsformteil; und

b. Umformen des Beschichtungsformteils zu einer rohrförmigen Wasserstoffpermeationsmembran.

EP 0 988 884 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 7606

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der marktähnlichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 108 724 A (BUXBAUM ROBERT E.) 28. April 1992 (1992-04-28) * Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 5, Zeile 37; Ansprüche 1-12; Abbildungen 1,2 *	9,10	B01D53/22 B01D71/02 B01D69/04 C01B3/50
X	US 5 149 420 A (BUXBAUM ROBERT E ET AL) 22. September 1992 (1992-09-22) * Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 11; Ansprüche 1-3,11,14,15; Beispiel 2 *	9,10	
X	US 4 468 235 A (HILL EUGENE F) 28. August 1984 (1984-08-28) * Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 13 * * Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 52 * * Spalte 6, Zeile 59 - Spalte 7, Zeile 22; Ansprüche 1,14; Abbildung 2 *	9,10	
X,D	US 3 350 846 A (MAKRIDES ALKIS C. ET AL) 7. November 1967 (1967-11-07) * Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 15 * * Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 29 * * Spalte 2, Zeile 70 - Spalte 3, Zeile 48 * * Spalte 5, Zeile 46 - Zeile 50; Ansprüche 1-22; Abbildung 1 *	9,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B01D C01B
A	US 4 536 196 A (HARRIS JESSE R) 20. August 1985 (1985-08-20) * Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 61; Ansprüche 1-9; Beispiel 1 *	9,10	
A	DE 27 09 807 A (DONECKIJ POLITEKHNIK DONEZK ;SVERDLOVSKIY Z OBRABOTKE CVETN (SU)) 14. September 1978 (1978-09-14) * das ganze Dokument *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	26. Juni 2000	Edmueller, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschrittliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
Z : Zwischenliteratur	S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 7606

in diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

26-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5108724	A	28-04-1992		WO 9406542 A		31-03-1994
				US 5215729 A		01-06-1993
US 5149420	A	22-09-1992		KEINE		
US 4468235	A	28-08-1984		EP 0015428 A		17-09-1980
				JP 55130801 A		11-10-1980
US 3350846	A	07-11-1967		KEINE		
US 4536196	A	20-08-1985		KEINE		
DE 2709807	A	14-09-1978		KEINE		

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82